

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PCT

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюроМЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(51) Международная классификация изобретения ⁶ : C25D 11/06	A1	(11) Номер международной публикации: WO 99/31303 (43) Дата международной публикации: 24 июня 1999 (24.06.99)
<p>(21) Номер международной заявки: PCT/RU97/00408</p> <p>(22) Дата международной подачи: 17 декабря 1997 (17.12.97)</p> <p>(71) Заявители (для всех указанных государств, кроме US): ISLE COAT LIMITED [GB/GB]; Prospect Chambers, Prospect Hill, Douglas, Isle of Man, IM1 2PT (GB). [ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ТОРСЭТ» [RU/RU]; 115201 Москва, Каширский проезд, д. 17, строение 18 (RU) [OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTIJU «TORSET», Moscow (RU)].</p> <p>(72) Изобретатель; и</p> <p>(75) Изобретатель / Заявитель (только для US): ШАТРОВ Александр Сергеевич [RU/RU]; 119619 Москва, Нарофоминская ул., д. 13, кв. 27 (RU) [SHARTROV, Alexandr Sergeevich, Moscow (RU)].</p>		<p>(74) Агент: ГОУЛИНГ, СТРАТИ И ХЕНДЕРСОН; 103104 Москва, Б.Палашевский пер., д. 3, офис 2, Дементьев В. (RU) [GOWLING, STRATHY AND HENDERSON, Moscow, (RU)].</p> <p>(81) Указанные государства: CA, CN, JP, KR, RU, US, евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), патент OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Опубликована С отчётом о международном поиске.</p>
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HARD PROTECTION COATINGS ON ARTICLES MADE OF ALUMINIUM ALLOYS</p> <p>(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЁРДЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention pertains to the field of electrolytic and plasmic oxidation of aluminium alloys. This invention more precisely relates to a method that comprises carrying out an anodic-cathodic oxidation in an alkaline electrolyte at a temperature of between 15 and 50 °C using an alternative current having a frequency ranging from 50 to 60 Hz. During the process initial stage and for a duration of between 5 and 90 seconds, the oxidation is carried out at a current density of between 160 and 180 A/dm², after which the current density is lowered down to a range of between 3 and 30 A/dm². The process is carried out according to a mode of spontaneous decrease in the power used and without any adjustment of said mode by an operator until a coating of a desired thickness is obtained. This method uses as an alkaline electrolyte an aqueous solution containing from 1 to 5 g/l of an alkaline metal hydroxide, from 2 to 15 g/l of an alkaline metal silicate, from 2 to 20 g/l of an alkaline metal pyrophosphate and from 2 to 7 g/l of peroxide compounds with a 30 % H₂O₂ conversion. This method is used for improving the protection properties of oxide-ceramic coatings without additional power consumption and without temporary resources due to a better micro-hardness, a better density and a better adhesion force to the substrate.</p>		

Предлагаемое изобретение относится к области плазменного электролитического оксидирования алюминиевых сплавов. Способ включает анодно-катодное оксидирование в щелочном электролите с температурой 15-50°C, с использованием переменного тока частотой 50-60 Гц, причем в начальной стадии процесса в течение 5-90 секунд оксидирование ведут при плотности тока 160-180 А/дм², а затем плотность тока снижают до 3-30 А/дм² и ведут процесс в режиме самопроизвольного снижения потребляемой мощности без оперативной регулировки режима до получения заданной толщины покрытия. В качестве щелочного электролита используют водный раствор гидроксида щелочного металла 1-5 г/л, силиката щелочного металла 2-15 г/л, пирофосфата щелочного металла 2-20 г/л и пероксидных соединений 2-7 г/л (в пересчете на Н₂О₂ - 30%). Предлагаемый способ позволяет без дополнительных энергозатрат и временных ресурсов улучшить защитные свойства оксидно-керамических покрытий за счет увеличения микротвердости, плотности и прочности сцепления с основой.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AL	Албания	GE	Грузия	MR	Мавритания
AM	Армения	GH	Гана	MW	Малави
AT	Австрия	GN	Гвинея	MX	Мексика
AU	Австралия	GR	Греция	NE	Нигер
AZ	Азербайджан	HU	Венгрия	NL	Нидерланды
BA	Босния и Герцеговина	IE	Ирландия	NO	Норвегия
BB	Барбадос	IL	Израиль	NZ	Новая Зеландия
BE	Бельгия	IS	Исландия	PL	Польша
BF	Буркина-Фасо	IT	Италия	PT	Португалия
BG	Болгария	JP	Япония	RO	Румыния
BJ	Бенин	KE	Кения	RU	Российская Федерация
BR	Бразилия	KG	Киргизстан	SD	Судан
BY	Беларусь	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SE	Швеция
CA	Канада	KR	Республика Корея	SG	Сингапур
CF	Центрально-Африканская Республика	KZ	Казахстан	SI	Словения
CG	Конго	LC	Сент-Люсия	SK	Словакия
CH	Швейцария	LI	Лихтенштейн	SN	Сенегал
CI	Кот-д'Ивуар	LK	Шри-Ланка	SZ	Свазиленд
CM	Камерун	LR	Либерия	TD	Чад
CN	Китай	LS	Лесото	TG	Того
CU	Куба	LT	Литва	TJ	Таджикистан
CZ	Чешская Республика	LU	Люксембург	TM	Туркменистан
DE	Германия	LV	Латвия	TR	Турция
DK	Дания	MC	Монако	TT	Тринидад и Тобаго
EE	Эстония	MD	Республика Молдова	UA	Украина
ES	Испания	MG	Мадагаскар	UG	Уганда
FI	Финляндия	MK	Бывшая югославская Республика Македония	US	Соединенные Штаты Америки
FR	Франция	ML	Мали	UZ	Узбекистан
GA	Габон	MN	Монголия	VN	Вьетнам
GB	Великобритания			YU	Югославия
				ZW	Зимбабве

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Область техники

Настоящее изобретение относится к технологии нанесения на изделия из
5 алюминиевых сплавов защитных оксидных покрытий, а более конкретно - к
способу плазменного электролитического оксидирования поверхностей
изделий. Изобретение может найти применение в машиностроении,
аппаратостроении и других областях промышленности.

Благодаря своим физико-механическим свойствам и технологии изготовления
10 изделий сложной конфигурации алюминиевые сплавы (как деформируемые,
так и литейные) находят все возрастающее применение при изготовлении
ответственных и быстроизнашивающихся деталей машин. Поэтому остро
стоит задача получения на них защитных покрытий, устойчивых к износу
при воздействии абразивных частиц и высоких локальных температур,
15 стойких в агрессивных средах. Одним из путей решения этой задачи
является нанесение на алюминиевые сплавы оксидно-керамических
корундовых покрытий методом плазменного электролитического
оксидирования. При этом решающее значение для длительной эксплуатации
изделий с таким покрытием является его толщина, микротвердость и
20 прочность сцепления с основой, а для практического освоения метода -
высокая производительность и стабильность процесса, простота оборудования
и экологическая безопасность способа.

Предшествующий уровень техники

25 Известен способ оксидирования алюминиевых сплавов (DE, A1,
4209733) в анодно-катодном режиме при плотности тока 2-20 А/дм² и
амплитудах конечного напряжения: анодного - 300-750 В и катодного - 15-
350 В. Частота импульсов может изменяться от 10 до 150 Гц, причем
30 длительность импульсов анодного тока составляет 10-15 мс, а катодного - 5
мс. Способ позволяет наносить плотные твердые оксидные покрытия

толщиной 50-250 мкм при использовании щелочно-силикатного или щелочно-алюминатного электролита.

Недостатками данного способа является низкая производительность процесса, его высокая энергоемкость и сложное аппаратное исполнение. Кроме того, применение традиционного щелочно-силикатного электролита не позволяет стабильно получать на изделиях качественное покрытие. При длительной эксплуатации электролита меняются характеристики наносимых покрытий, ухудшается их качество и уменьшается толщина. Стабильность электролита находится в пределах 30-90 Ач/л и в процессе работы не поддается корректировке.

Известен способ получения на алюминиевых сплавах твердых, малопористых, хорошо сцепленных с основой оксидно-керамических покрытий толщиной 100 мкм и более (US, А, 5616229). Формирование слоя производится в анодно-катодном режиме поочередно в нескольких ваннах, содержащих щелочно-силикатный электролит. Причем первая ванна содержит только водный раствор КОН - 0,5 г/л, вторая - водный раствор КОН - 0,5 г/л и тетрасиликат натрия - 4 г/л и третья - водный раствор КОН - 0,5 г/л и тетрасиликат натрия - 11 г/л. Основным недостатком известного способа является применение традиционного нестабильного электролита, а также конструктивная сложность оборудования и аппаратного оформления.

Известен также способ нанесения на алюминиевые сплавы износостойких оксидно-керамических покрытий (US, А, 5385662) толщиной 50-150 мкм плазменно-химическим анодным оксидированием при плотности тока выше 5 А/дм² и температуре электролита до 15°C. Причем допускаются очень узкие интервалы колебания температуры $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Электролит состоит из водного раствора фосфата и бората натрия, а также содержит фторид аммония; общая концентрация солей в растворе не должна превышать 2 М/л. Применение этого электролита не позволяет получить на алюминиевых сплавах покрытие с высокой микротвердостью (лишь 7,5 ГПа). Об этом свидетельствует и невысокая величина конечного анодного напряжения (всего 250 В). Кроме того, электролит содержит вредные фториды, что

делает необходимым затраты на утилизацию его. Для получения высокотвердых покрытий (до 20 ГПа) предлагается вышеописанный электролит разбавлять водой в 100 раз и добавить по 0,1 М алюмината и силиката натрия (рН такого раствора составляет 10-12). Основным недостатком этого метода также является нестабильность алюмосиликатного электролита. Кроме того, алюминат натрия плохо растворяется в воде, что приводит к неравномерному по толщине оксидному покрытию и образованию на стенках ванны из нержавеющей стали трудноудаляемых осадков.

Известен способ нанесения твердых коррозионно-стойких покрытий на изделия из алюминия и его сплавов (US, А, 5275713) в водном растворе электролита, содержащем силикат щелочного металла, пероксид водорода и небольшие количества фторида водорода, гидроокиси щелочного металла и оксида металла (например оксида молибдена). Раствор имеет рН 11,2-11,8. К изделию подается положительный потенциал от источника постоянного или импульсного тока. Причем за первые 1-60 сек напряжение поднимают до 240-260 В, а за последующие 1-20 минут (в зависимости от требуемой толщины покрытия) плавно повышают до 380-420 В. Введение в электролит пероксида водорода, как аккумулятора кислорода, способствует увеличению скорости роста оксидного покрытия и его твердости за счет интенсификации окисления металла в зоне искрового разряда.

Однако недостатком этого способа является содержание в электролите вредных для окружающей среды фторидов и солей тяжелых металлов. Последние также оказывают отрицательное влияние на стабильность и продолжительность работы электролита, так как ионы тяжелых металлов являются катализаторами и значительно ускоряют распад пероксида водорода в растворе. Кроме того, "бросок напряжения" осуществляемый в первые секунды процесса, хотя и позволяет несколько сократить время доискрового периода оксидирования, практически не оказывает влияния на свойства покрытия, так как ведется при относительно низких плотностях тока (не выше 15 А/дм²). Этим способом наносятся тонкие оксидные слои (до 30 мкм), сцепление которых с основой всегда хорошее.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ нанесения твердых оксидно-керамических покрытий на детали из алюминиевых сплавов плазменным электролитическим оксидированием (RU, C1, 2070622) в импульсном анодном и/или анодно-катодном режиме при использовании тока промышленной частоты. При этом используется экологически безопасный электролит, состоящий из водного раствора гидроксида щелочного металла, силиката и пиррофосфата щелочного металла. Пиррофосфат-ионы $P_2O_7^{4-}$ стабилизируют коллоидный раствор силиката, активно участвуют как в плазмохимическом синтезе оксидов в каналах искровых пробоев, так и в процессах электрохимической поликонденсации анионных комплексов электролита на свободной от искр поверхности. Электролит отличается высокой стабильностью (до 400 А·ч/л) и возможностью корректировать его в процессе работы. Недостатком известного способа является относительно низкая скорость формирования оксидного покрытия и повышенная энергоемкость процесса.

Раскрытие сущности изобретения

Основной целью настоящего изобретения является улучшение качества оксидно-керамического покрытия за счет увеличения прочности сцепления с основой и микротвердости его. Другая цель изобретения - увеличение скорости формирования оксидного покрытия за счет интенсификации реакций плазмохимического синтеза без увеличения энергоемкости процесса. Следующая цель изобретения - обеспечение получения качественных оксидных покрытий в течение достаточно продолжительного времени за счет применения электролита с высокой стабильностью и способностью к корректированию во время работы. И еще одной целью изобретения является сокращение затрат на ведение процесса оксидирования за счет использования простого и надежного оборудования с минимально необходимым аппаратным оформлением и экологически безопасного электролита, состоящего из недорогих и недефицитных компонентов.

Поставленные цели достигаются тем, что оксидирование алюминиевых сплавов ведется в щелочном электролите с температурой 15...50°C в анодно-

катодном режиме с использованием переменного тока частотой 50-60 Гц, причем в начальной стадии процесса в течение 5-90 секунд оксидирование ведут при плотности тока 160-180 А/дм², а затем плотность тока снижают до оптимальной 3-30 А/дм² и ведут основной установившийся процесс оксидирования в режиме самопроизвольного снижения потребляемой мощности до получения заданной толщины покрытия. В качестве щелочного электролита используется водный раствор гидроксида щелочного металла 1-5 г/л, силиката щелочного металла 2-15 г/л, пирофосфата щелочного металла 2-20 г/л и пероксидных соединений 2-7 г/л (в пересчете на H₂O₂ - 30%).

10 Режим самопроизвольного снижения потребляемой мощности представляет собой режим, когда задаётся исходный уровень поляризующего тока и в дальнейшем не производится оперативная регулировка токовых параметров до окончания процесса оксидирования. Так как по мере роста покрытия растёт и его электрическое сопротивление, то для очередного
15 искрового пробоя требуется большая разность потенциалов между электродами. Количество искровых разрядов на оксидируемой поверхности постепенно уменьшается, однако они становятся мощнее и «горят» дольше. Таким образом, в режиме падающей мощности происходит плавное самопроизвольное увеличение напряжения и снижение величины тока, а
20 мощность, затрачиваемая на оксидирование, в конце режима оказывается на 30-40 % меньше мощности в начале его.

Основным недостатком известных способов оксидирования (DE, A1, 4209733; US, A, 5385662; RU, C1, 2070622) является продолжительное время выхода на режим искрообразования, что в результате увеличивает
25 длительность всего процесса формирования покрытия. Особенно затруднен и технически сложен выход на режим искрения при оксидировании кремнийсодержащих алюминиевых сплавов.

Сократить время оксидирования за счет повышения электрических параметров электролиза, например плотности тока (выше 30 А/дм²), не
30 удается по причине ухудшения качества покрытия и резкого возрастания энергоемкости процесса. Однако время перехода из стадии анодирования к стадии искрового разряда зависит от начальной плотности тока.

Кроме упомянутого ранее способа (US, A, 5275713), попытки начинать процесс оксидирования с высокой плотностью тока предпринимались и ранее (SU, A1, 1398472). Но во всех известных случаях использовался анодный процесс, то есть на электроды подавался постоянный или импульсный ток
5 положительной поляризации.

Однако практика показывает, что анодные процессы оксидирования часто тормозятся образованием гидрооксидных фаз (бемит, байорит).

Пауза между импульсами в анодном искровом процессе бывает недостаточно продолжительна, чтобы сместить искровые разряды на новые
10 холодные участки поверхности. Разряды возникают там же, где только что погасли. А на участках, где долгое время не возникали разряды, происходит заформовка дна пор гидрооксидной фазой в режиме обычного химического окисления. Электрическая прочность в этих местах очень высока и возможны даже случаи затухания процесса оксидирования, несмотря на значительное
15 увеличение анодного напряжения.

Но гидрооксидные фазы обладают вентильными свойствами. Поэтому наложение импульсов отрицательной полярности (анодно-катодный процесс) вызывает пробой в местах, где покрытие имеет униполярный характер. Следующий за катодным анодный разряд начинается при повышенной
20 проводимости оксидного слоя. Таким образом при переменного-токовой поляризации электрода из алюминиевого сплава на нем формируется равномерное по толщине плотное оксидное покрытие.

Техническое решение, предлагаемое в заявляемом способе, связано с подачей на электрод разнополярных импульсов как на начальной стадии
25 процесса при высокой плотности тока, так и в установившемся режиме при оптимальной плотности тока, что является существенным отличием от известных способов.

Положительный эффект достигается тем, что при высоких плотностях тока в начальный период оксидирования возникают мощные микродуговые
30 разряды, которые интенсивно перемешивают металл основы и оксидные пленки. Это увеличивает взаимную диффузию вещества основы и покрытия и

способствует повышению прочности сцепления (адгезии) их. Анализ границы между основой и покрытием показывает размытость зоны сцепления, что свидетельствует об образовании расширенной диффузионной зоны. Причем за такой короткий промежуток времени непроизводительный расход
5 электроэнергии минимален, а температура электролита в ванне практически не изменяется.

При этом время выхода на установившийся искровой режим и, соответственно, общее время оксидирования сокращается на 10- 25%.

Предельные значения плотностей тока и продолжительности процесса
10 оксидирования обоснованы экспериментально. Плотность тока на начальной стадии 160-180 А/дм² определена из условия наибольшей скорости окисления алюминия при выбранном составе электролита. Продолжительность начальной стадии выбирается конкретно для каждого сплава, но увеличение времени свыше 90 секунд не приведет к заметным
15 изменениям в качестве покрытия, но повлечет за собой повышенный расход электроэнергии.

Для получения равномерных оксидных покрытий особенно на сложно профильных деталях на установившейся стадии процесса оксидирования анодно-катодный режим целесообразно чередовать с катодным, при котром
20 на изделие подаются только катодные импульсы и происходит дополнительная активизация оксидируемой поверхности. В этом случае источник питания снабжается блоком циклирования режимов, который последовательно включает и отключает анодно-катодный или катодный режимы с заданной продолжительностью. Длительность подачи анодно-
25 катодных импульсов составляет 5-30 секунд, а длительность подачи катодных импульсов - 1-10 секунд. При этом плотность тока катодных импульсов во время катодного режима составляет 5-25% от плотности тока во время анодно-катодного режима. Чередование анодно-катодного режима с катодным способствует получению равномерных по толщине, более плотных
30 и менее пористых покрытий.

Форма импульсов технологического тока и их последовательность во времени при различных режимах электролиза графически изображены на фиг. 1 ... 4.

Фиг. 1 иллюстрирует форму тока при анодно-катодном режиме, когда
5 поляризация осуществляется переменным синусоидальным током.

Фиг. 2 иллюстрирует форму тока при анодном режиме, когда поляризация осуществляется только анодным током.

Фиг. 3 иллюстрирует форму тока при катодном режиме, когда поляризация осуществляется только катодным током.

10 Фиг. 4 иллюстрирует форму тока при анодно-катодном режиме с катодированием, когда осуществляется чередование (с определёнными периодами) поляризации переменным током на чисто катодную асимметричную по амплитуде, где:

A - амплитуда тока в анодно-катодном периоде;

15 a - амплитуда тока в катодном режиме (катодирование);

$a = 0,05 \dots 0,25$;

T_{AK} - длительность анодно-катодного периода $T_{AK} = 5 \dots 30$ с;

T_K - длительность катодного периода, $T_K = 1 \dots 10$ с.

20 Попытки использовать в электролитах пероксидные соединения, как источник химически связанного кислорода, предпринимались некоторыми исследователями (US, A, 5275713; US, A, 5069763; SU, A1, 1767094). Трудности здесь состоят в нестабильности растворов, так как интенсивность распада пероксидных соединений возрастает под действием щелочи, нагрева, света и т.п.

25 Добавление в состав известного электролита пероксидных соединений в соответствии с настоящим изобретением, придает новому составу новые свойства. Присутствующие в составе электролита пиродифосфат щелочного металла (в большой мере) и силикат щелочного металла (в меньшей мере)

являются прекрасными стабилизаторами окислителей на основе пероксида водорода.

Несмотря на то, что пиррофосфаты дают растворы с более высоким значением рН, чем другие фосфаты, например Na_2HPO_4 , эффект стабилизации H_2O_2 проявляется у них гораздо сильнее. При хранении 5 приготовленного электролита в течение 10 суток разложения H_2O_2 не происходит. Это позволяет использовать новый состав электролита в промышленном производстве.

Введение в щелочной пиррофосфатно-силикатный электролит 10 пероксидных соединений положительно влияет как на процесс электролиза, так и на качество формируемого покрытия.

Пероксид водорода является одновременно источником свободных радикалов ОН и кислорода. Диффузия кислорода, поступающего из электролита к поверхности электрода при диссоциации H_2O_2 ведет к 15 интенсификации термохимических плазменных реакций на поверхности оксидируемого изделия. Скорость формирования оксидного слоя повышается на 10...25%. Возрастает и микротвердость покрытия за счет увеличения содержания в фазовом составе его высокотемпературной альфа фазы оксида алюминия.

20 Кроме того, специфика процесса оксидирования в новом электролите связана с повышенным захватом свободных электронов в растворе пероксидным анионом и, следовательно, с увеличением энергии положительных ионов, поступающих из разряда в раствор. Результат данного эффекта - более интенсивная полимеризация пиррофосфата и 25 силиката. Инициирование полимеризационных и поликонденсатных цепей в растворе приводит к интенсивному образованию на электроде изолирующих слоев, что приводит к повышению напряжения пробоя, что в свою очередь, ведет к росту микротвердости покрытия.

И, наконец, образуются системы из различных неорганических 30 полимеров и оксидов алюминия с взаимопроникающими и

взаимодействующими друг с другом структурами, что делает покрытие пластичным, стойким к вибрациям и ударным нагрузкам.

Предельные значения концентраций компонентов в составе электролита определены экспериментально. При концентрациях компонентов ниже указанных предельных значений процесс оксидирования идет при высоких плотностях тока, а покрытия получаются неравномерными с увеличенной пористостью по краям изделия. Увеличение концентрации компонентов выше предельных значений приводит к получению толстых хрупких неэластичных покрытий.

В качестве пероксидных соединений могут быть применены пероксид водорода и/или пероксиды щелочных металлов (Na_2O_2 , K_2O_2 , Li_2O_2) или пероксосолеваты щелочных металлов (пероксофосфат, пероксокарбонат, пероксоболат и т.п.).

Изобретение иллюстрируется примером, представленным ниже и в таблице. Оксидированию подвергали обработанный в заданный размер диск диаметром 200 мм и высотой 20 мм (покрываемая поверхность $7,5 \text{ дм}^2$) из сплава Д16 (AlCu_4Mg_2). Деталь погружали на токоподводе в ванну объёмом 600 литров, являющуюся противозлектродом, и включали компрессор для барботажа электролита воздухом. Использовали электролит на основе дистиллированной воды с 2 г/л едкого кали, 3 г/л натриевого жидкого стекла, 4 г/л пиррофосфата натрия и 3 г/л перекиси водорода (30%). С помощью источника питания мощностью 125 кВт на деталь и ванну подавали последовательно чередующиеся положительные и отрицательные импульсы напряжения (анодно-катодный режим) с частотой 50 гц. В первые 10 секунд оксидирование вели при плотности тока 160 А/дм^2 , а затем снижали плотность тока до 10 А/дм^2 и продолжали оксидирование без оперативного вмешательства до получения толщины покрытия 130 мкм. Плотность тока в конце процесса составляла 6 А/дм^2 . Температура электролита поддерживалась в диапазоне $35\text{-}45^\circ\text{C}$. После оксидирования детали промывали в тёплой воде и сушили при 80°C .

В процессе оксидирования контролировался средний ток в цепи и амплитудные значения анодной и катодной составляющих питающего напряжения. Мгновенное значение тока и напряжения регистрировали с помощью осциллографа. Прочность сцепления оксидное покрытие – металл
5 определяют штифтовым методом (рассчитывалась как отношение силы отрыва к площади разрушенного покрытия). Микротвёрдость измерялась на косых микрошлифах (рассчитывалась как среднеарифметическая величина после 10 замеров на различной глубине оксидного слоя).

В таблице представлено сравнение режимов электролиза и
10 характеристик покрытий, полученных на деталях из сплава $AlCu_4Mg_2$, по известным и предлагаемому способам.

Как видно из таблицы, предлагаемый способ обеспечивает следующие технико-экономические преимущества: сравнимые по толщине износостойкие покрытия формируются в 1,1 - 1,25 раза быстрее без увеличения расхода
15 электроэнергии. При этом микротвёрдость покрытия возрастает в среднем на 15%, а прочность сцепления с основным материалом – на 15 - 20% .

Таким образом, предложенный способ позволяет стабильно получать на алюминиевых сплавах оксидно-керамические покрытия с высокими защитными и физико-механическими свойствами. Покрытия имеют
20 повышенную микротвердость и высокую прочность сцепления с основным металлом, что практически исключает отслаивание при эксплуатации.

Используемый в предложенном способе электролит отличается исключительной стабильностью и экологической безопасностью. Он не содержит хлоридов, фторидов, аммиака и солей тяжелых металлов.

25 Способ осуществляется на простом надежном технологическом оборудовании с использованием переменного тока промышленной частоты и с минимальными эксплуатационными затратами.

Промышленная применимость.

Предлагаемый способ целесообразно использовать при нанесении износостойких покрытий на детали из алюминиевых сплавов, работающие в абразивосодержащих и агрессивных средах, например, поршни и гильзы цилиндров двигателей внутреннего сгорания, детали насосов и компрессоров, детали гидро- и пневмо-аппаратуры, подшипники скольжения, элементы запорной и регулирующей арматуры, радиаторы, теплообменники, и т.п.

Таблица

Состав электролита, режимы электролиза, характеристики покрытий и процесса оксидирования	Известный способ (DE 4209733)	Известный способ (RU 2070622)	Предлагаемый способ
1. Состав электролита:			
Гидроксид калия, г/л	2	1	2
Силикат натрия, г/л	9	2	3
Пирофосфат натрия, г/л	-	3	4
Пероксид водорода, (30%) мл/л	-	-	3
Вода дистиллированная, л	до 1	до 1	до 1
2. Режимы формирования покрытия:			
Амплитуда анодного напряжения в конце процесса, В	690	720	780
Амплитуда катодного напряжения в конце процесса, В	300	350	320
Плотность тока (анодного и катодного), А/дм ²			
- в начальной стадии	-	-	160
- в установившейся стадии	6	8	10 6
Температура электролита, °С	30	40	40
Время оксидирования, мин	180	150	135
3. Характеристики покрытий			
Толщина оксидного покрытия, мкм	100	130	130
Микротвердость, ГПа	16,0	16,4	18,6
Прочность сцепления (адгезия) с основой, МПа	297	309	358
4. Характеристики процесса:			
Удельное энергопотребление, кВт'ч' дм ⁻² /мкм	0,090	0,085	0,080
Стабильность электролита, А'ч/л	30...90	180...400	150...300

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения твердых защитных покрытий на изделиях из
5 алюминиевых сплавов, включающий анодно-катодное оксидирование в щелочном электролите с температурой 15-50°C, с использованием переменного тока частотой 50 - 60 Гц, отличающийся тем, что в начальной стадии процесса в течение 5-90 секунд оксидирование ведут при плотности тока 160 - 180 А/дм², а затем плотность тока снижают до 3 - 30 А/дм² и
10 ведут процесс в режиме самопроизвольного снижения потребляемой мощности до получения заданной толщины покрытия.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что оксидирование в режиме снижающейся потребляемой мощности ведут при чередовании анодно-катодного и катодного режимов, причем длительность подачи анодно-
15 катодных импульсов составляет 5 - 30 секунд, а длительность подачи катодных импульсов 1 - 10 секунд, причем плотность тока катодных импульсов в катодном режиме составляет 5 - 25% плотности тока анодных и катодных импульсов в анодно-катодном режиме.
3. Способ по п.1 или п.2, отличающийся тем, что в качестве щелочного
20 электролита используют водный раствор гидроксида щелочного металла 1 - 5 г/л, силиката щелочного металла 2 - 15 г/л, пирофосфата щелочного металла 2 - 20 г/л и пероксидных соединений 2 - 7 г/л (в пересчете на H₂O₂ - 30%).
4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что в качестве пероксидных соединений
25 используют пероксид водорода и/или пероксиды щелочных металлов или пероксосольваты щелочных металлов.

1/ 1

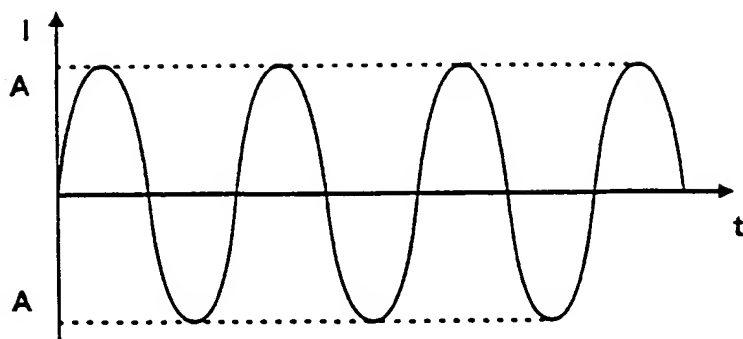


FIG. 1

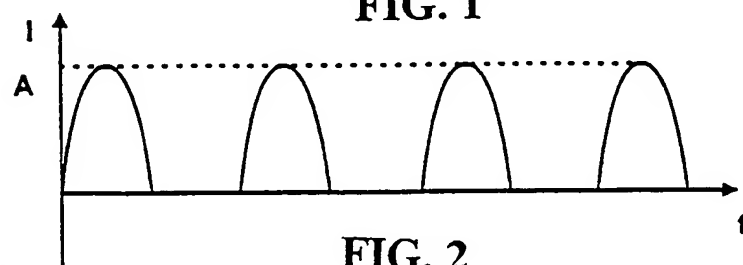


FIG. 2

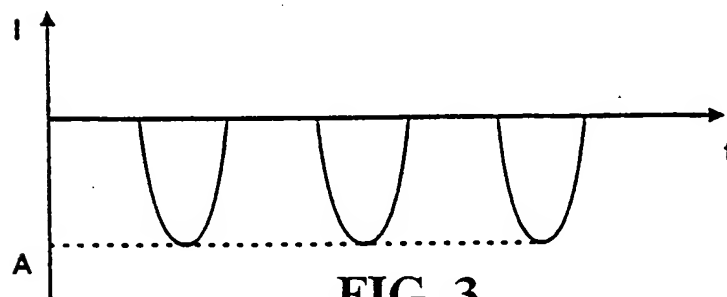


FIG. 3

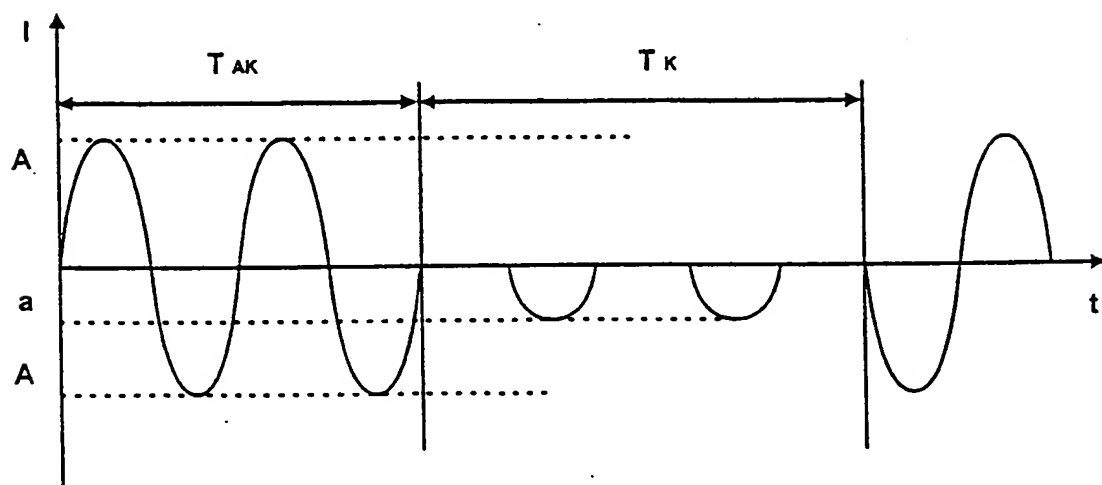


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 98/00408A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER⁶:

IPC6: C25D 11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C25D 9/06, 9/12, 11/00, 11/02, 11/04, 11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2070622 C1(BOLSHAKOV Vasily Alexandrovich et al.) 20 December 1996 (20.12.96).	1-3
A	US 5275713 A (RUDOLF HRADCOVSKY) 4 January 1999 (04.01.94).	1,4
A	WO 95/18250 A1 (NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INZHENERNY TSENTR "TORIS") 6 July 1995 (06.07.95).	1-2
A	RU 2070947 C1 (MALYSHEV Vladimir Nikolaevich) 27 December 1996 (27.12.96).	1-2
A	RU 94023296 A1 (TJUMENSKY INDUSTRIALNY INSTITUT) 10 April 1996 (10.04.96).	1
A	SU 1713990 A2 (INSTITUT NEORGANICHESKOI KHIMII SO AN SSSR) 23 February 1992 (23.02.92).	1
A	SU 1200591 A (INSTITUT NEORGANICHESKOI KHIMII SO AN SSSR) 7 April 1989 (07.04.89).	1

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
4 August 1998 (04.08.98)Date of mailing of the international search report
26 August 1998 (26.08.98)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

RU

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 97/00408

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C25D 11/06

Согласно международной патентной классификации (МПК-6)

В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6:

C25D 9/06, 9/12, 11/00, 11/02, 11/04, 11/06

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2070622 C1 (БОЛЬШАКОВ Василий Александрович и др.) 20.12.96	1-3
A	US 5275713 A (RUDOLF HRADCOVSKY) 04 Jan 1994	1,4
A	WO 95/18250 A1 (НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНЖЕНЕРНЫЙ ЦЕНТР "ТОРИС") 06 июля 1995	1-2
A	RU 2070947 C1 (МАЛЫШЕВ Владимир Николаевич.) 27.12.96	1-2
A	RU 94023296 A1 (ТЮМЕНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ) 10.04.96	1
A	SU 1713990 A2 (ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ СО АН СССР) 23.02.92	1
A	SU 1200591 A (ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ СО АН СССР) 07.04.89	1

☐ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"А" документ, определяющий общий уровень техники

"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее

"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"Р" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета

"Т" более поздний документ, опубликованный после даты

приоритета и приведенный для понимания изобретения

"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

"У" документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска

04 августа 1998 (04.08.98)

Дата отправки настоящего отчета о международном

поиске 26 августа 1998 (26.08.98)

Наименование и адрес Международного поискового органа:

Всероссийский научно-исследовательский институт государственной патентной экспертизы,
Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1

Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

Е.Хромушина

Телефон №: (095)240-5888

Форма PCT/ISA/210 (второй лист) (июль 1992)

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

ИСПРАВЛЕННЫЙ ВАРИАНТ

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



РСТ



(43) Дата международной публикации:
24 июня 1999 (24.06.1999)

(10) Номер международной публикации:
WO 99/31303 A1

(51) Международная патентная классификация⁶: C25D
11/06

103104 Москва, Б.Палашевский пер., д. 3, офис 2
(RU) [DEMENTIEV, Vladimir Nikolaevich, Mos-
cow (RU)].

(21) Номер международной заявки: PCT/RU97/00408

(81) Указанные государства (национально): AU, BR,
CA, CN, IS, JP, KR, NO, NZ, RU, SG, TR, US.

(22) Дата международной подачи:
17 декабря 1997 (17.12.1997)

(84) Указанные государства (регионально): евразийский
патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), патент
ОАПИ (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

Опубликована
С отчётом о международном поиске.

(71) Заявители (для всех указанных государств, кроме
(US): ISLE COATED LIMITED [GB/GB]; Prospect
Chambers, Prospect Hill, Douglas, Isle of Man, IM1 2
PT (GB). ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ТОРСЕТ" [RU/RU];
115201 Москва, Каширский проезд, д. 17, строение
18 (RU) [OBSHESTVO S OGRANICHENNOI
OTVETSTVENNOSTIJU "TORSET", Moscow,
(RU)].

(48) Дата публикации настоящего исправленного ва-
рианта: 25 мая 2001

(15) Информация об исправлении:
См. Бюллетень РСТ № 21/2001 от 25 мая 2001,
Раздел II

(72) Изобретатель; и

(75) Изобретатель/Заявитель (только для (US): ШАТ-
РОВ Александр Сергеевич [RU/RU]; 119619 Мос-
ква, Нарофоминская ул., д. 13, кв. 27 (RU) [SHAT-
ROV, Alexandr Sergeevich, Moscow (RU)].

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и дру-
гих сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям»,
публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюл-
летеня РСТ.

(74) Агент: ДЕМЕНТЬЕВ Владимир Николаевич;

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HARD PROTECTION COATINGS ON ARTICLES MADE OF ALUMINIUM
ALLOYS

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЁРДЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

(57) Abstract: The present invention pertains to the field of electrolytic and plasmic oxidation of aluminium alloys. This invention more precisely relates to a method that comprises carrying out an anodic-cathodic oxidation in an alkaline electrolyte at a temperature of between 15 and 50 °C using an alternative current having a frequency ranging from 50 to 60 Hz. During the process initial stage and for a duration of between 5 and 90 seconds, the oxidation is carried out at a current density of between 160 and 180 A/dm², after which the current density is lowered down to a range of between 3 and 30 A/dm². The process is carried out according to a mode of spontaneous decrease in the power used and without any adjustment of said mode by an operator until a coating of a desired thickness is obtained. This method uses as an alkaline electrolyte an aqueous solution containing from 1 to 5 g/l of an alkaline metal hydroxide, from 2 to 15 g/l of an alkaline metal silicate, from 2 to 20 g/l of an alkaline metal pyrophosphate and from 2 to 7 g/l of peroxide compounds with a 30 % H₂O₂ conversion. This method is used for improving the protection properties of oxide-ceramic coatings without additional power consumption and without temporary resources due to a better micro-hardness, a better density and a better adhesion force to the substrate.

[Продолжение на след. странице]

WO 99/31303 A1



(57) Реферат: Предлагаемое изобретение относится к области плазменного электролитического оксидирования алюминиевых сплавов. Способ включает анодно-катодное оксидирование в щелочном электролите с температурой 15-50°C, с использованием переменного тока частотой 50-60 Гц, причем в начальной стадии процесса в течение 5-90 секунд оксидирование ведут при плотности тока 160-180 А/дм², а затем плотность тока снижают до 3-30 А/дм² и ведут процесс в режиме самопроизвольного снижения потребляемой мощности без оперативной регулировки режима до получения заданной толщины покрытия. В качестве щелочного электролита используют водный раствор гидроксида щелочного металла 1-5 г/л, силиката щелочного металла 2-15 г/л, пирогосфата щелочного металла 2-20 г/л и пероксидных соединений 2-7 г/л (в пересчете на Н₂О₂ - 30%). Предлагаемый способ позволяет без дополнительных энергозатрат и временных ресурсов улучшить защитные свойства оксидно-керамических покрытий за счет увеличения микротвердости, плотности и прочности сцепления с основой.

1/1

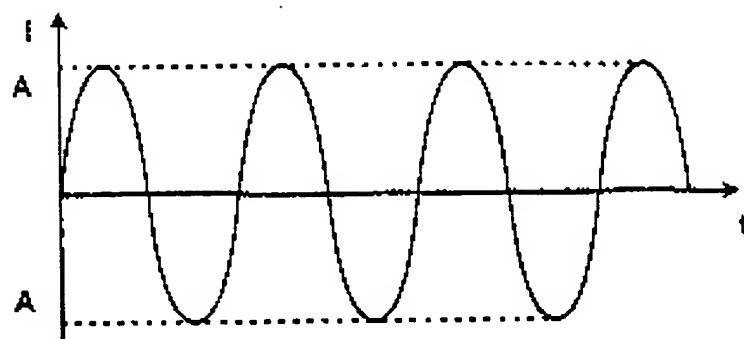


FIG. 1

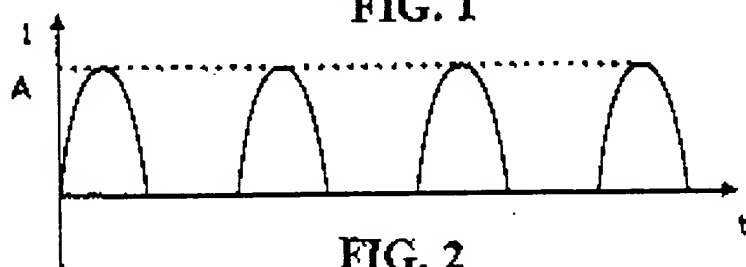


FIG. 2

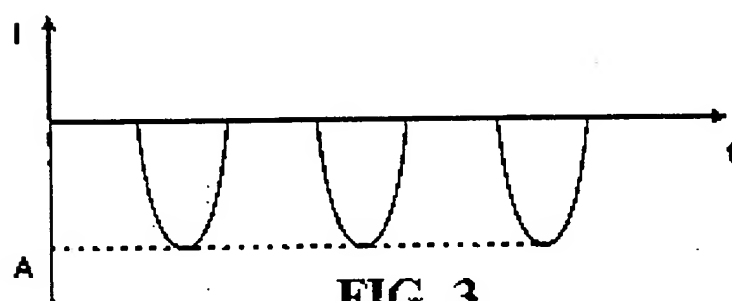


FIG. 3

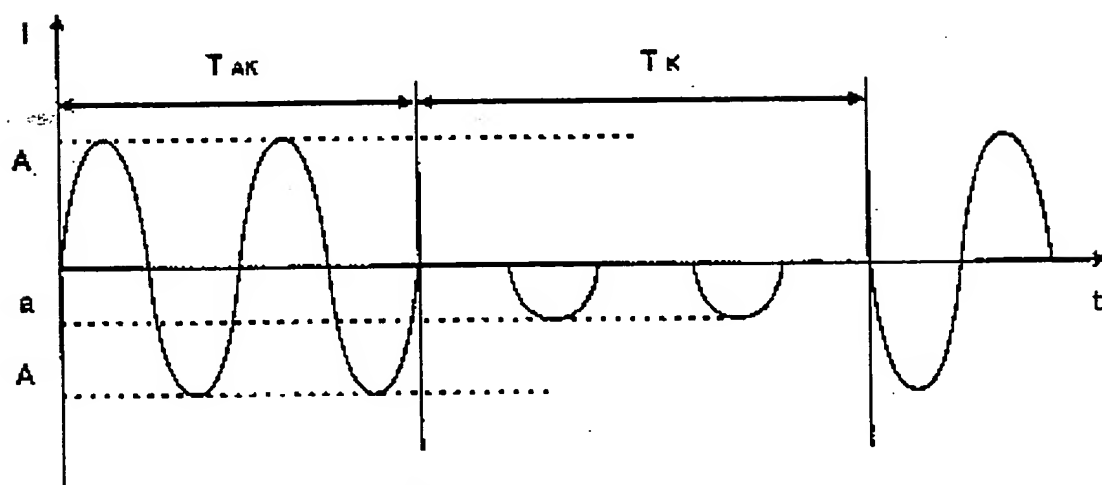


FIG. 4